

# Kongeriget Danmark

BEST AVAILABLE COPY

Patent application No.: PA 2004 00112

Date of filing: 27 January 2004

Applicant:  
(Name and address)  
KMC Kartoffelmelcentralen Amba  
Herningvej 60  
DK-7330 Brande  
Denmark

Title: Fremgangsmåde til behandling af pektinholdigt plantemateriale, pektinprodukter og anvendelser heraf

IPC: -

This is to certify that the attached documents are exact copies of the above mentioned patent application as originally filed.



Patent- og Varemærkestyrelsen  
Økonomi- og Erhvervsministeriet

28 July 2004

*Susanne Morsing*  
Susanne Morsing

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



PATENT- OG VAREMÆRKESTYRELSEN

27 JAN. 2004

PVS

SAMMENDRAG

5

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til behandling af pektinholdige planteaffaldsmaterialer til opnåelse af fiberholdige pektinprodukter og fiberholdige pektinprodukter fremstillet ved fremgangsmåden.

Fremgangsmåden omfatter, at et pektinholdigt planteudgangsmateriale, fx

- 10 kartoffelpulp, citrusskaller og/eller citruspulp, sukkerroepulp og æblepresserester, som er suspenderet og opkvældet i en vandig opløsning, som indeholder mindst et neutralt salt, såsom et natrium-, kalium- og/eller calciumsalt, behandles med et basisk reagens, ved en temperatur på mellem 0 °C og 20 °C i fra 20 minutter til 120 minutter. Det basiske reagens kan være vandig ammoniak, calciumhydroxid
- 15 eller natriumhydroxid.

De fremstillede fiberholdige pektinprodukter har en esterificeringsgrad på fra 2% til 40% og en amideringsgrad på højst 30%.

Produkterne har overraskende gode geldannende og viskositetsgivende

- 20 egenskaber, som blandt andet gør produkterne anvendelige som gelerende og vandbindende ingrediens i fiberholdige og fedtfattige levnedsmidler og i foder.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af oprensede pektinprodukter ud fra de således fremstillede fiberholdige pektinprodukter.

PVS

FREMGANGSMÅDE TIL BEHANDLING AF PEKTINHOLDIGT  
PLANTEMATERIALE, PEKTINPRODUKTER OG ANVENDELSE HERAFT

Denne opfindelse angår en fremgangsmåde til behandling af pektinholdige

- 5 planteaffaldsmaterialer til opnåelse af fiberholdige pektinprodukter og fiberholdige pektinprodukter fremstillet ved fremgangsmåden. Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af oprensede pektinprodukter ud fra de således fremstillede fiberholdige pektinprodukter.
- 10 Ved den industrielle produktion af kartoffelstivelse ud fra kartofler fås som biprodukt blandt andet såkaldt kartoffelpulp, der er kartoflens fibermasse. Tilsvarende biprodukter eller affaldsprodukter kendes fra andre landbrugsbaserede produktioner, fx sukkerroesnitter fra produktionen af sukker fra sukkerroer, citrusskaller og citruspulp fra fremstilling af saft og æteriske olier fra
- 15 citrusfrugter og æblepresserester fra mostfremstilling.

Disse plantebiprodukter betragtes ofte som affaldsprodukter, der skal skaffes af vejen på den mest hensigtsmæssige og billigste måde. Det er imidlertid klart, at der kan være helt åbenlyse fordele ved at produktudvikle sådanne

- 20 plantebiprodukter til produkter med større nytteværdi.

Fælles for disse biprodukter er, at de i alt væsentligt (ca. 80 - 100 %) består af opløselige og uopløselige plantefibre, heraf ca. 60 - 80 % kostfibre, omfattende tre biopolymere: cellulose, hemicellulose og pektin, som indgår i opbygningen af alle

- 25 planters cellevægge, der kan opfattes som et cellulose-hemicellulose-pektin netværk, hvor pektin ud over at indgå som strukturelt element også udgør "cementen", der giver plantecellerne stivhed. Denne komplekse struktur, i hvilken pektin ved kovalente bindinger, brintbindinger og/eller ionisk interaktion er knyttet til de andre cellevægskomponenter, betegnes ofte som protopektin. Pektin som
- 30 sådan kan fås ved kontrolleret, sur eller basisk hydrolytisk ekstraktion af protopektin.

Pektin er en lineær polymer, som består af enheder af  $\alpha$ -D-galacturonsyre, der gennem  $\alpha$ -1,4-glykosidbindinger er forbundet til dannelse af lange kæder af polygalacturonsyre. Galacturonsyreenhederne er i varierende grad esterificerede

- 5 med methanol. Man skelner derfor mellem højesterpektin med en esterificeringsgrad (DE) større end 50 % og lavesterpektin med en esterificeringsgrad mindre end 50 %. Esterificeringsgraden er defineret som antallet af methylesterificerede galacturonsyreenheder udtrykt i procent af samtlige galacturonsyreenheder i pektinmolekylet og kan således antage en værdi
- 10 mellem 0 % og 100 %.

I pektin fra nogle typer plantemateriale, fx kartofler og sukkerroer, kan en varierende andel af galacturonsyreenhederne tillige være acetylerede, hvilket udtrykkes ved acetyleringsgraden (DAC), som analogt med esterificeringsgraden,

- 15 defineres som antallet af acetylerede galacturonsyreenheder i procent af samtlige galacturonsyreenheder.

Neutrale sukkerarter, såsom galactose, glukose, rhamnose, arabinose og xylose, kan også indgå i pektinpolymeren som sidekæder til eller som led i

- 20 polygalacturonsyrekæden.

Hemicellulose er en heterogen gruppe af polysakkarkerider, som indeholder adskillige slags hexose- og pentosesukkerarter og i nogle tilfælde rester af uronsyre. Disse polymere klassificeres efter den type af sukkerrester, som er

- 25 dominerende og omtales enkeltvis som xylaner, arabinogalaktaner, glucomannaner og så videre.

- Formålet med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe en ny og enkel fremgangsmåde til behandling af pektinholdige planteaffaldsmaterialer under
- 30 deesterificerende betingelser, hvorved der kan opnås fiberholdige pektinprodukter af stor nytteværdi.

Det er kendt at deesterificere pektin og pektinholdige materialer med syrer eller baser.

Således beskriver US-5.567.462 en fremgangsmåde til fremstilling af "pecto-cellulosic" kompositioner og pektin ud fra pektinholdigt planteråmateriale, såsom citrusskaller, sukkerroepulp, solsikkerester og æbletrester. Fremgangsmåden består i, at det findelte planteråmateriale behandles med en syre, fx forforsyre eller salpetersyre, eller med en base, fx sodiumhydroxid eller sodiumcarbonat, hvorved der dannes en blanding bestående af en fast fase indeholdende cellulosekomponenter og en flydende fase indeholdende opløst pektin. Blandingen pureres, neutraliseres og tørres sluttelig til dannelse af "pecto-cellulosic" tørstof. Den purerede blanding kan også skilles i en fast og flydende fase, som hver for sig neutraliseres og tørres, hvorved der fås et pektinprodukt og et "pecto-cellulosic" produkt.

15

Det er også kendt, at deesterificere pektin eller et pektinholdigt materiale med vandig ammoniak i et solvent, fx isopropanol, hvori pektin ikke er opløseligt. Denne teknik er for eksempel beskrevet i US-2.480.710.

20 DE-4.013.765 og DE-4.042.405 beskriver fremstilling af amidopektin og diætetiske fibre og fyldstoffer ved behandling af tørrede planterestprodukter, fx sukkerroepulp, med gasformig ammoniak og efterfølgende ekstraktion med vand eller stærkt fortynnet sodiumhydroxid. Ved tilføjning af syre til det koncentrerede ekstrakt fås amidopektin, og af den uopløselige rest efter ekstraktionen fås 25 diætetiske fibre og fyldstoffer.

Det har nu vist sig, at det er muligt, uden at bringe pektin i opløsning og uden brug af organiske solventer, at gennemføre deesterificering af pektin med et basisk reagens i et udelukkende vandigt system ved behandling af et pektinholdigt 30 plantemateriale, som inden behandlingen med det basiske reagens er blevet opkvældet i en vandig opløsning indeholdende neutrale salte.

Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til behandling af pektinholdige planteaffaldsmaterialer til opnåelse af fiberholdige pektinprodukter med geldannende og viskositetsgivende egenskaber, hvilken fremgangsmåde omfatter trinnene bestående i,

- 5 (a) at et pektinholdigt planteudgangsmateriale suspenderes og opkvældes i fra 10 til 70 minutter og ved en temperatur i området fra ca. 0° C til 20° C i en vandig, saltholdig opløsning, som indeholder mindst et tilsat vandopløseligt og neutralt salt, der er valgt fra grupperne bestående af natriumsalte, kaliumsalte og calciumsalte og blandinger deraf i en mængde, som svarer til en saltkoncentration på fra 1 mmol til 30 mmol per gram pektinholdigt plantetørstof, til dannelse af en suspension, hvori indholdet af pektinholdigt plantetørstof er i området fra 1 til 10 vægtprocent,
- 10 (b) at det suspenderede og opkvældede planteudgangsmateriale behandles med en et basisk reagens ved et pH i området fra 11,5 til 12,5 og ved en temperatur i området fra ca. 0° C til 20° C i fra 20 minutter til 120 minutter, og
- 15 (c) at det behandlede vegetabiliske materiale separeres fra reaktionsblandingen og underkastes mindst et vasketrin og derefter presses til opnåelse af et fiberholdigt pektinprodukt, som har et tørstofindhold på mindst 16 vægtprocent, en esterificeringsgrad på fra 2% til 40% og en amideringsgrad på højst 30%, og som, om ønsket, tørres til et tørstofindhold på mindst 80 vægtprocent og eventuelt findeles.

Egnede udgangsmaterialer, der kan anvendes i fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, er pektinholdige materialer, som er opnået fra native vegetabiliske materialer i frisk eller tørret tilstand, indeholdende pektin med en esterificeringsgrad, som er større end 40 %, fortrinsvis større end 50 %, og typisk fra 60 % til 70 %. Sådanne egnede native pektinholdige plantematerialer indbefatter skaller eller pulp fra citrusfrugter, såsom citron, appelsin, mandarin, lime og grapefrugt. Andre egnede native pektinholdige plantematerialer indbefatter sukkerroesnitter, kartoffelpulp og æblepresserester.

Indholdet af pektin i disse pektinholdige plantematerialer er forskelligt for de enkelte plantematerialer, på tørstofbasis fx ca. 30 - 40 vægtprocent pektin i citrusskaller og ca. 15 - 30 vægtprocent pektin i kartoffelpulp.

- 5 Pektin skal være i det væsentlige uopløseligt eller højest kun ringe opløseligt i behandlingsmediet, eftersom fremgangsmåden ifølge opfindelsen er baseret på en basisk deesterificering af pektin, hvilken deesterificering finder sted på pektinets naturlige placering i plantematerialet, dvs. *in situ*.
- 10 Protopektinet i plantematerialet omdannes under behandlingen med det basiske reagens til vandopløselige pektinstoffer under sådanne betingelser, at de vandopløselige pektinstoffer, der dannes, forbliver i ikke-opløst tilstand og aggrereret med de uopløselige plantecellebestanddele, såsom cellulose og hemicellulose, og hvorunder i det mindste en del af de ikke-pektinholdige
- 15 substanser, såsom fx proteiner, sukkerarter og farvestoffer fjernes.

Pektin, som under behandlingen med det basiske reagens opløses, vil have en tendens til at blive tabt til reaktionsblandingen, hvorved der fås et tab af pektin. En yderligere ulempe ved opløst pektin er en forøget viskositet af

- 20 reaktionsblandingen, hvilket gør fraseparering af det behandlede plantemateriale yderst vanskelig.

Behandlingsmediet skal tillade at plantematerialet forbliver i en tilstand, hvor det i det væsentlige er strukturelt intakt. Dette skyldes det forhold, at den basiske

- 25 deesterificering er afhængig af, at plantematerialet er opkvældt og permeabelt, for derved både at tillade passage af det basiske reagens ind i plantematerialet og passage af opløste stoffer ud af plantematerialet.

Eftersom cellulose-hemicellulose-pektin netværket skal fungere som en "beholder", hvori reaktionen finder sted, skal strukturen af dette netværk bevares

- 30 intakt og må ikke nedbrydes, da dette vil resultere i dannelse af en pasta, som er vanskelig at håndtere.

De ovennævnte betingelser tilvejebringes ifølge den foreliggende opfindelse ved, at det pektinholdige planteudgangsmateriale i et første behandlingstrin suspenderes og opkvældes i en vandig, saltholdig opløsning til dannelsen af en suspension, hvori indholdet af pektinholdigt plantetørstof er i området fra 1 til 10 5 vægtprocent, typisk fra 4 til 8 vægtprocent.

Suspenderingen af det pektinholdige planteudgangsmateriale i den vandige, saltholdige opløsning foregår under omrøring ved en temperatur i området fra ca. 0 °C til ca. 20 °C, fortrinsvis i området fra 0 °C til 5 °C, såsom ca. 3,5 °C, og vil,

- 10 afhængig af arten og tilstanden af det pektinholdige plantemateriale være fra 10 til 70 minutter, for at opnå en tilstrækkelig kvældning og saltmætning af det pektinholdige plantemateriale. Tiden, der er nødvendig for at opnå en tilstrækkelig kvældning og saltmætning, er blandt andet afhængig af det pektinholdige planteudgangsmateriales fysiske dimensioner, som kan være i form af partikler
- 15 med en gennemsnitlig partikelstørrelse på 1 mm eller mindre og til stykker med en største dimension på ca. 5 mm.

Den vandige opløsning, som det pektinholdige planteudgangsmateriale suspenderes i, indeholder mindst et tilsat vandopløseligt og neutralt salt valgt fra

- 20 grupperne bestående af natriumsalte, kaliumsalte og calciumsalte og blandinger deraf. Særlig foretrukket er chlorider, såsom natriumchlorid, kaliumchlorid og calciumchlorid og blandinger deraf. Men også nitrater, såsom natriumnitrat, kalumnitrat og calciumnitrat kan benyttes. Mængden af salt, som er tilsat opløsningen, hvori det pektinholdige planteudgangsmateriale suspenderes,
- 25 vælges således at den svarer til en saltkoncentration på fra 1 mmol til 30 mmol per gram tørstof af pektinholdigt plantemateriale, fortrinsvis fra 5 mmol til 15 mmol per gram tørstof af pektinholdigt plantemateriale.

I dette første behandlingstrin bringes det pektinholdige planteudgangsmateriale i

- 30 delvis hydratiseret og opkvældet tilstand, hvilket er en forudsætning for et hensigtsmæssigt forløb af det efterfølgende behandlingstrin, som ifølge opfindelsen omfatter, at det suspenderede og opkvældede pektinholdige

planteudgangsmateriale behandles med et basisk reagens ved et pH i området fra 11,5 til 12,5 og ved en temperatur i området fra ca. 0° C til 20° C i fra 20 minutter til 120 minutter.

- 5 En udførelsesform af fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse består i, at det basiske reagens, som det suspenderede og opkvældede planteudgangsmateriale behandles med, er vandig ammoniak, som anvendes i en mængde på fra 40 mmol til 80 mmol ammoniak per gram pektinholdigt plantetørstof.

10

Fortrinsvis anvendes ammoniak i form af koncentreret vandig ammoniak, fx som en 25% opløsning, men vandig ammoniak af lavere styrke kan også anvendes.

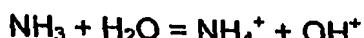
Mest hensigtsmæssigt tilslættes den vandige ammoniak suspensionen med det

- 15 opkvældede planteudgangsmateriale på en gang under samtidig omrøring af suspensionen. Den tilsatte mængde ammoniak, som anvendes ved behandlingen, er i området fra 1 til 3,5 mol, såsom fra 1,4 til 2,7 mol, ammoniak per kg reaktionsblanding, hvilket sikrer, at der opretholdes et tilnærmelsesvis konstant pH i området fra 11,5 til 12,5 under hele reaktionsforløbet.

20

Behandlingen med ammoniak gennemføres ved en temperatur i området fra ca. 0 °C til 20 °C, fortrinsvis i området fra 0 °C til 5 °C, såsom 3,5 °C i fra 20 minutter til 120 minutter, fortrinsvis fra ca. 40 minutter til ca. 60 minutter.

- 25 Ved deesterificeringen med ammoniak i den vandige reaktionsblanding, hvor ligevægten:



er til stede, er der en konkurrence mellem de to nukleofiler ( $\text{NH}_3$  og  $\text{OH}^+$ ), hvorfor deesterificeringen med  $\text{OH}^+$ , dvs. substitution af  $\text{OCH}_3$  i de methylesterificerede

- 30 carboxylgrupper i pektin med  $\text{OH}$  under dannelse af  $\text{COOH}$ , ledsages af en amidering, hvor  $\text{OCH}_3$  udskiftes med  $\text{NH}_2$  under dannelse af carboxamidgrupper, hvilket, under de deesterificerende betingelser, resulterer i at mindst 20% og højst

70%, typisk fra 25% til 50%, af de methylesterificerede carboxylgrupper i pektin omdannes til carboxamidgrupper.

Ved denne udførelsesform af fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås

- 5 fiberholdige pektinprodukter med en esterificeringsgrad på mindst 3% og højst 35% og med en amideringsgrad på mindst 10% og højst 30%.

Amideringsgrad defineres, analogt med esterificeringsgrad, som antallet af carboxamiderede galacturonsyreenheder udtrykt i procent af samtlige

- 10 galacturonsyreenheder i pektinmolekylet.

En anden udførelsesform af fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse består i, at det basiske reagens, som det suspenderede og opkvældede planteudgangsmateriale behandles med, er valgt fra gruppen bestående af

- 15 hydroxider af natrium, kalium og calcium, såsom calciumhydroxid, natriumhydroxid, kaliumhydroxid og blandinger deraf, som anvendes i en mængde på fra 0,5 mmol til 5 mmol base per gram pektinholdigt plantetørstof.

Det basiske reagens kan anvendes i fast form eller som en vandig opløsning og

- 20 skal tilsettes under kraftig omrøring for at sikre en hurtig fordeling i suspensionen med det opkvældede planteudgangsmateriale.

Foretrukne basiske reagenser er calciumhydroxid og natriumhydroxid.

Calciumhydroxid er særlig foretrukket på grund af dets begrænsede opløselighed i

- 25 vand, hvilket sikrer en langsom frigivelse af hydroxidioner.

Mest hensigtsmæssigt tilsettes det basiske reagens suspensionen med det opkvældede planteudgangsmateriale gradvist på en sådan måde, at pH under hele reaktionsforløbet fastholdes på et tilnærmelsesvis konstant pH i området fra

- 30 11,5 til 12,5, for eksempel  $12,0 \pm 0,1$ . Mængden af tilsat basisk reagens, som anvendes ved behandlingen, er i området fra 20 til 80 mmol, såsom fra 25 til 50 mmol, base per kg reaktionsblanding.

Behandlingen med hydroxider af natrium, kalium og calcium og blandinger deraf gennemføres ved en temperatur i området fra ca. 0° C til ca. 20° C, fortrinsvis fra ca. 0° C til ca. 5° C, såsom 2° C til 3° C, i en periode på fra 20 minutter til 75

- 5 minutter, typisk fra 20 minutter til 45 minutter.

Ved denne udførelsesform af opfindelsen opnås fiberholdige pektinprodukter med en esterificeringsgrad på fra 2% til 40%.

- 10 Som nævnt omfatter det sidste behandlingstrin, at det behandlede vegetabiliske plantemateriale separeres fra den basiske reaktionsblanding og underkastes mindst et vasketrin og derefter presses til opnåelse af et fiberholdigt pektinprodukt med et tørstofindhold på mindst 16 vægtprocent, en esterificeringsgrad på fra 2% til 40% og en amideringsgrad på højst 30 %, som, om ønsket, tørres til et  
 15 tørstofindhold på mindst 80 vægtprocent og eventuelt findeles.

Separeringen af det behandlede plantemateriale fra reaktionsblandingen kan gennemføres ved enhver passende metode, såsom dræning, filtrering eller centrifugering.

20

Det fraseparerede og med basisk reagens behandlede plantemateriale vaskes mindst en gang ved under omrøring, at suspendere materialet i vandig mineralsyre, såsom svovlsyre, saltsyre eller salpetersyre således, at pH i suspensionen er fra 1,3 til 1,5, og efterfølgende fraseparere det vaskede produkt,

- 25 som derefter vaskes mindst en gang med vand ved at resuspendere det i demineraliseret vand. Vaskebehandlingen af produktet gennemføres ved en temperatur på ca. 15° C og gentages med vandig syre henholdsvis demineraliseret vand, indtil vaskesuspensionen udviser et stabilt pH i området fra 2 til 2,5, hvorefter det faste materiale separeres fra vaskeopløsningen og presses  
 30 på filteret for at reducere væskeindholdet i materialet mest muligt, således at der opnås et fiberholdigt pektinprodukt med et tørstofindhold på mindst 16 vægtprocent.

Ved denne vask med fortyndet syre standses deesterificeringen af pektin ved neutralisering af det basiske reagens, og salte og vandopløselige urenheder udvaskes, således at pektinet i det fiberholdige produkt bringes på syreform.

- 5 I stedet for straks at fraseparere det behandlede plantemateriale ved fradræning af den basiske væskefase, kan reaktionsblandingen med det behandlede plantemateriale indledningsvis tilslættes fortyndet mineralsyre til et pH i området på fra 1,3 til 1,5, hvorved der opnås en øjeblikkelig neutralisering af det basiske reagens, hvorefter det behandlede plantemateriale frasepareres ved fradræning af
- 10 væskefasen. Herefter vaskes det faste materiale ved suspendering i fortyndet syre henholdsvis demineraliseret vand, som omtalt ovenfor, indtil vaskesuspensionen udviser et stabilt pH i området fra 2 til 2,5.

Som nævnt kan det således fraseparerede og vaskede fiberholdige pektinprodukt,

- 15 som har et tørstofindhold på mindst 16 vægtprocent, om ønsket, tørres og eventuelt underkastes findeling.

Det fraseparerede og vaskede fiberholdige pektinprodukt kan i fugtig tilstand eventuelt æltes sammen med bicarbonatsalte, såsom for eksempel natrium- eller

- 20 kaliumbicarbonat, hvorved de frie carboxylgrupper i pektinet i det væsentlige bringes på saltform og carbondioxid bortgår som gas, hvorefter produktet tørres og findeles.

Tørring af materialet kan udføres ved hjælp af konventionelt tørreudstyr, såsom

- 25 tørreovn, båndtørrer, tromletørrer eller fluid-bed tørrer, i så tilstrækkelig lang tid at der opnås et tørstofindhold i materialet på mindst 80 vægtprocent, fortrinsvis mindst 90 vægtprocent. Tørringen udføres ved en temperatur i området fra 25 °C til ca. 100 °C i højst 36 timer. Med fordel kan tørringen gennemføres ved tryk under atmosfæretryk, hvorved en relativt lavere tørretemperatur eller en
- 30 forholdsvis kortere tørreperiode kan udnyttes, hvilket betyder en mere skånsom behandling af produktet.

Findelingen af det tørrede produkt kan ligeledes gennemføres ved formaling med konventionelt udstyr, hvorved der kan opnås et findelt produkt med en partikelstørrelse på fx mindre end 0,2 mm.

- 5 De fiberholdige pektinprodukter, der kan opnås ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, består i alt væsentligt af opløselige og uopløselige fibre, som udover pektin omfatter cellulose, hemicellulose og lignin. De såkaldte kostfibre, dvs. cellulose, hemicellulose, pektin og lignin, udgør ca. 60 - 80 vægtprocent.

10

Ved behandlingen ifølge opfindelsen af det pektinholdige planteudgangsmateriale er pektinpolymeren blevet løsnet, men ikke opløst, fra cellulose-hemicellulose netværket og delvist deesterificeret og herved gjort funktionelt tilgængelig, hvorved der er opnået et fiberholdigt pektinprodukt med en esterificeringsgrad på fra 2% til

- 15 40%, en amideringsgrad på højst 30% og et tørstofindhold på mindst 16 vægtprocent.

Det opnåede fiberholdige pektinprodukt har, i modsætning til det pektinholdige planteudgangsmateriale, gelerende og viskositetsgivende egenskaber i

- 20 nærværelse af forskellige slags metalioner, fx calciumioner. Det fiberholdige pektinprodukt, der kan opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan således med calciumioner i vandige opløsninger danne stabile geler med overraskende stor gelstyrke eller viskøse opløsninger med stor viskositet.
- 25 Den foreliggende opfindelse angår derfor også et fiberholdigt pektinprodukt, som kan opnås ved den beskrevne fremgangsmåde, hvilket fiberholdige pektinprodukt har en esterificeringsgrad på fra 2% til 40%, en amideringsgrad på højst 30%, og et tørstofindhold på mindst 16 vægtprocent, og som kan danne en stabil gel eller viskøs opløsning med calciumioner i en vandig opløsning, som indeholder fra 25 til
- 30 50 vægtprocent sakkarose, såsom for eksempel 30 vægtprocent sakkarose, idet opløsningens pH er ca. 3.

De fiberholdige pektinprodukters gelerende og viskositetsgivende egenskaber gør produkterne, som kan opnås ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, særlig anvendelige ved fremstillingen af fiberholdige og fedtfattige levnedsmidler, såsom anvendelse af pektinprodukterne som alment fiberprodukt i

- 5 forskellige sammenhænge, som gelerende og vandbindende ingrediens i industrielt forarbejdede fødevareemner, foderprodukter og "pet-food", og diarréhæmmende middel eller sundhedsskabende middel til dyr og mennesker.

De fiberholdige pektinprodukter, som kan opnås ved behandling af det

- 10 pektinholdige planteudgangsmateriale, således som det er beskrevet i det foregående, er også særlig velegnede udgangsmaterialer til fremstilling af oprensede pektinprodukter, som har overraskende stor gelstyrke og viskositetsgivende egenskaber, der overgår pektin, som traditionelt er opnået ved at deesterificere syreekstraheret og oprenset højesterpektin med en
- 15 esterificeringsgrad på ca. 65 % til en esterificeringsgrad på ca. 50 % eller derunder med salpetersyre ved temperaturer over 50 °C. Ved denne traditionelle fremgangsmåde til fremstilling af lavesterpektiner foretages ofte en videre forarbejdning til amiderede produkter ved at give det deesterificerede produkt, som er blevet præcipiteret i alkohol, og altså først har gennemgået den ovenfor
- 20 omtalte kraftige syrepåvirkning, en afsluttende reaktion med ammoniak. Pektinpolymeren er således blevet syrebehandlet to gange i flere timer ved temperaturer over 50° C, hvilket har reduceret polymerens molekylvægt ganske meget, ligesom reaktionen med ammoniak også har bidraget i nedadgående retning, hvilket tilsammen har reduceret geleringsevnen betydeligt.

25

Hvis derfor de fiberholdige pektinprodukter, der kan opnås ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse underkastes en behandling, der indebærer en oprensning, kan der opnås pektinprodukter med gelerende egenskaber, der almindeligvis overgår tilsvarende produkter, der er fremstillet på traditionel vis som

- 30 omtalt ovenfor.

I overensstemmelse hermed angår den foreliggende opfindelse endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af et oprenset pektinprodukt, hvilken fremgangsmåde omfatter trinnene bestående i, at et fiberholdigt pektinprodukt, som er opnået ved behandling af et pektinholdigt plantemateriale som beskrevet i

- 5 det foregående, og som har et tørstofindhold på mindst 16 vægtprocent, en esterificeringsgrad på fra 2% til 40% og en amideringsgrad på højst 30 %, ekstraheres med vand ved et pH i området fra 4 til 5 og ved en temperatur i området fra 40° C til 100° C, og at et oprenset pektinprodukt genvindes fra det fraseparerede vandige ekstrakt.

10

- Ekstraktionen omfatter at en vandig suspension af det fiberholdige pektinprodukt, som skal ekstraheres, indstilles til en pH-værdi i området fra 4 til 5, såsom 4,5, og derefter opvarmes til en temperatur i området fra 40 °C til 100 °C i fra 1 til 20 timer, fortrinsvis ved en temperatur i området fra 60 °C til 80 °C i fra 1 til 10 timer, 15 såsom i fra 1 til 5 timer ved en temperatur i området fra 60 °C til 80 °C.

Surhedsgraden af suspensionen justeres til et pH i området fra 4 til 5 ved tilsetning af en stærk syre, fx svovlsyre, eller base, fx natriumhydroxid eller ammoniumhydroxid.

20

Ekstraktionen kan også gennemføres ved, at pH i ekstraktionsblandingen justeres efter, at blandingen er blevet opvarmet til den ønskede ekstraktionstemperatur

- Mængden af fiberholdigt pektinprodukt og ekstraktionsmedium under 25 ekstraktionen, som gennemføres under omrøring af suspensionen med det fiberholdige pektinprodukt, vælges således, at suspensionen har et tørstofindhold, som er i området fra 1 vægtprocent til 5 vægtprocent, fortrinsvis i området fra 2 vægtprocent til 4 vægtprocent. Ved anvendelse af de nævnte mængder ekstraktionsvæsker tilvejebringes en suspension, som let lader sig omrøre, og 30 man får et ekstrakt, som ikke er for viskøst.

- Efter en passende ekstraktionstid afkøles ekstraktionsblandingen, og ekstraktet separeres fra den uopløselige ekstraktionsrest, fx ved filtrering eller fradræning. Ekstraktionsresten, som stadig indeholder en stor mængde ekstrakt, vaskes eventuelt med vand på filteret, eller ekstraktionsresten opslæmmes i vand og
- 5 filtreres igen for at fjerne mest muligt af ekstraktet. Efter separering af vaskevæsken fra ekstraktionsresten, forenes vaskevæsken med ekstraktet.

- Et oprenset pektinprodukt kan genvindes fra ekstraktet ved kendte metoder. For eksempel kan produktet præcipiteres fra ekstraktet, som eventuelt er blevet
- 10 koncentreret, fx ved inddampning under reduceret tryk, ved tilsætning af ekstraktet til et organisk opløsningsmiddel, som er blandbart med vand. Det organiske opløsningsmiddel kan være et hvilket som helst organisk opløsningsmiddel, som er blandbart med vand og hvori pektinproduktet i alt væsentlig er uopløseligt. Det organiske opløsningsmiddel kan for eksempel være en monovalent alkohol,
- 15 såsom methanol, ethanol eller isopropanol. Blandinger af to eller flere af sådanne opløsningsmidler kan også bruges.

- Produktet kan også præcipiteres ved tilsætning af en stærk syre til det koncentrerede ekstrakt. Syrer, som kan anvendes, er uorganiske syrer som for
- 20 eksempel saltsyre, salpetersyre, svovlsyre eller fosforsyre og blandinger deraf.

- Det præcipiterede pektinprodukt separeres fra væsken ved fx filtrering og presses og vaskes på filteret for at fjerne opløselige salte og urenheder, hvorefter det oprensed pektinprodukt tørres og om ønsket findeles.
- 25

- Det præcipiterede pektinprodukt kan i fugtig tilstand eventuelt æltes sammen med et svagt basisk salt, såsom et bicarbonatsalt, for eksempel natrium- eller kaliumbicarbonat, hvorved de frie carboxylgrupper i pektinet i det væsentlige bringes på saltform og carbondioxid bortgår som gas, hvorefter pektinproduktet
- 30 tørres og findeles.

### Tekniske applikationer

De fiberholdige pektinprodukter, og pektinprodukter, der kan opnås ved behandlinger som beskrevet i det foregående, har tekniske egenskaber, der umiddelbart giver mulighed for tekniske applikationer inden for forskellige

- 5 områder. Produktets uovertrufne gelstyrke, viskositetsgivende og emulgerende egenskaber gør det fx velegnet til indkapsling af fx letflygtige lipid- og/eller vandopløselige aroma- og farvestoffer. En egenskab, der kan anvendes inden for produktion af levnedsmidler og foder, såvel som inden for den farmaceutiske og kosmetiske industri fx ved indkapsling af mikro-næringsstoffer, aromastoffer,
- 10 vitaminer etc. Pektinprodukterne ifølge den foreliggende opfindelse er således nyttige i produktion af faste og flydende farmaceutiske præparater herunder fx tabletter, suspensioner, emulsioner, etc. og som komponenter i kosmetiske produkter såsom parfumer, cremer og lotioner etc.
- 15 Produktet ifølge opfindelsen danner, under visse produktionsforhold, en beskyttende film omkring det/de stof(fer), der ønskes beskyttet mod fx oxygen, lys, varme etc. Alternativt kan det stof, der ønskes beskyttet, inddeljes i en indstøbningsgel baseret på nærværende produkt.
- 20 Desuden kan produktet finde anvendelse som strukturgivende middel ved direkte tilsetning og/eller ved restrukturering af komponenter i levnedsmidler og foder. I foder fx ved restrukturering af restkød som chunks, som viskositetsgivende middel i "gravies", geldannende middel sammen med kød og benmel og som strukturgivende komponent i tørfoderprodukter under lavtryksekstruderinger.
- 25 Tilsætning af produktet vil desuden øge foderprodukters autoclavestabilitet, og den kraftige emulsionsdannende effekt kan forhindre fedtudtrængning under autoclavebehandling.
- 30 I levnedsmidler kan pektinprodukterne ifølge opfindelsen med fordel anvendes som en naturlig fedterstatningskomponent i såkaldte "light" produkter. Et særligt fordelagtigt aspekt ved en sådan anvendelse er, at pektinprodukternes udtalte emulgerende virkning muliggør udeladelse af konventionelle emulgatorer.

- En særlig udnyttelse af de tekniske egenskaber, der er kendtegnende for pektinprodukter ifølge opfindelsen, er at anvende dem i tobaksprodukter, fx som partiell erstatning for tobak eller som teknisk hjælpemiddel ved forarbejdning af 5 tobabaksblade. Desuden vil tilsætning af pektinprodukter ifølge opfindelsen til tobaksprodukter være direkte strukturgivende og/eller vil kunne anvendes ved restrukturering af tobaksprodukterne. Pektinprodukter ifølge opfindelsen suspenderes nemt i vand i høje koncentrationer og kan, afhængig af produktets aktiveringsgrad, håndteres som en højviskøs og klistrende opløsning med høj 10 tørstofprocent. Tobaksmateriale kan af samme grund restruktureres og klistres sammen ved tilførsel af en sådan suspension før tørring. Tilstedeværelse af et pektinprodukt i tobaksfærdigprodukter virker vandbindende og forhindrer således udtræring til et uacceptabelt niveau. Eventuelle andre tobaksingredienser kan opløses, eller danne salt i polymerblandingen, og opblændes med det "aktiverede" 15 pektinprodukt. Det skal bemærkes, at de fremtalte aromabeskyttende egenskaber, der er kendtegnende for pektinprodukter ifølge opfindelsen, også kan finde anvendelse til beskyttelse af aroma og smagskomponenter i tobak. Endvidere kan de pektinholdige produkter ifølge opfindelsen anvendes som højviskøse komponenter i bl.a. servietter, bind etc.
- 20 EKSEMPLER

## MATERIALER OG METODER

### Bestemmelse af esterificeringsgrad (DE), amideringsgrad (DA), acetyleringsgrad (DAC) og anhydrogalacturonsyre (AGA)

- 25 %DE, %DA, %DAC og total anhydrogalacturonsyre (%AGA) blev bestemt i henhold til metoderne, der anvises i Food Chemical Codex, Fourth Edition, National Academic Press, Washington 1996, side 283.
- 30 Bestemmelse af gelstyrke  
 Gelstyrken (udtrykt i gram) blev målt ved ca. 20 °C på en vandig calcium-sakkarose gel (pH = ca. 3±0,1) med et fast sakkaroseindhold på 30 vægtprocent

og stigende indhold af calcium ved hjælp af en "Texture Analyser" (Stable Micro Systems, model TA-XT2i) under anvendelse af følgende parametre:

Pressestempel (SMS P/O 5R): 5 mm diameter

Afstand: 4 mm

5

Hastighed: 0,5 mm/sek

Gelerne blev fremstillet på følgende måde:

En mængde (3 - 4 g) fiberholdigt pektinprodukt svarende til 1,2 g pektin, eller 1,2 g oprenset pektinprodukt, blev opslæmmet i 110,5 g demineraliseret vand

- 10 indeholdende 0,100 g natriumhexametafosfat. Ved tildrypning af koncentreret vandig ammoniak (25 %) under kraftig omrøring med en Ultra Turrax omrører (UT) blev pH justeret til 4,5. Blandingen blev opvarmet til 70 - 80 °C i mikrobølgeovn og UT-behandlet endnu engang, hvorefter 60 g sakkarose blev tilsat og opløst i den varme blanding under UT-omrøring.

15

Calciumhydrogenfosfat ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) blev afvejet i spidsen af en vejebåd og overført kvantitativt med  $2 \times 5$  ml demineraliseret vand til den varme polymerblanding under UT-omrøring. 2,2 g gluconodeltalacton ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ ) blev opløst i 12,5 ml koldt demineraliseret vand og ligeledes overført kvantitativt med

- 20 2,5 ml demineraliseret vand til den varme polymerblanding indeholdende det fint fordelte tungtopløselige calciumhydrogenfosfat. Efter UT-omrøring af den varme blanding blev blandingen, som nu havde en vægt på 200 g, udstøbt i flade tapeomviklede skåle (diameter: 60 mm; højde: 15 mm). Efter afkøling ved rumtemperatur (ca. 20 °C) til næste dag var der blevet dannet en gel. Tapen blev
- 25 fjernet og overskydende gel fraskåret med osteklinge.

#### EKSEMPEL 1:

50 g tørrede og neddelte limeskaller (%AGA: 40,6; %DE: 71,8) med en største dimension på 5 mm og et tørstofindhold på 88 vægtprocent blev suspenderet i 550

- 30 g af en vandig opløsning, som indeholdt 11,25 g natriumchlorid og 4,125 g calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), svarende til henholdsvis 4,375 mmol natriumchlorid og 0,6488 mmol calciumchlorid per gram plantetørstof.

- Suspensionen blev omrørt i 70 minutter ved en temperatur på 17 °C, hvorefter temperaturen blev sænket til 6,5 °C, og 150 g koncentreret vandig ammoniak (25 %), svarende til 2,22 mol eller 50,45 mmol per gram plantetørstof, blev tilsat
- 5 under omrøring. Mængden af tilsat ammoniak udgjorde 2,96 mol per kg reaktionsblanding, og pH var 11,8 i reaktionsblandingen.

- Under langsom omrøring blev suspensionen holdt på 6,5 °C. Suspensionen lod sig let omrøre, og skalmaterialet var fordelt i en stærkt gulfarvet og ikke-viskøs
- 10 flydende fase.

- Efter 40 minutters omrøring blev den flydende fase afdrænet gennem et filterklæde. Det faste materiale blev presset/vredet for at fjerne så meget som muligt af væsken. Det faste materiale blev vasket flere gange ved at suspendere
- 15 materialet i fortyndet svovlsyre (600 ml), indtil der blev opnået et stabilt pH på fra 2,2 til 2,5 i suspensionen. Efter hvert vasketrinn blev væsken afdrænet. Efter at have afdrænet væsken efter sidste vasketrinn gennem filterklæde blev det faste materiale presset/vredet for at fjerne så meget som muligt af væsken.
- 20 Det fugtige materiale (tørstofindhold ca. 25 vægtprocent) blev tørret natten over i en tørreovn ved 40 °C. Det tørrede produkt blev formalet til et fint pulver med en partikelstørrelse på mindre end 0,2 mm. Udbryttet af fiberholdigt pektinprodukt var 42 g med et tørstofindhold på 89,8 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 1. Med calciumioner dannede produktet stabile geler.
- 25 Gelstyrken af geler med henholdsvis 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 2

TABEL 1

Analytiske karakteristika for fiberholdigt pektinprodukt	
Anhydrogalacturonsyre (%AGA)*	47,7
Esterificeringsgrad (%DE)	12,1
Amideringsgrad (%DA)	28,2
Kostfibre *	85,3

\* vægtprocent af tørstof

5

TABEL 2

Calciumkonz (ppm) i gel	Gelstyrke i gram
117	Ikke bestemt
233	629
466	711
699	898

Den ammoniakalske opløsning, som var blevet drænet fra, blev udhældt i det

- 10 dobbelte rumfang isopropanol (100 %). Udfældning af polymert materiale blev ikke observeret, hvilket var udtryk for, at behandlingen af limeskallerne med ammoniak i nærværelse af salte ikke havde resulteret i opløseliggørelse og ekstraktion af pektin.
- 15 Til sammenligning blev 50 g tørrede limeskaller behandlet på samme måde som beskrevet ovenfor bortset fra, at natriumchlorid og calciumchlorid ikke var tilsat. Under behandlingen med ammoniak blev reaktionsblandingen mere og mere viskøs og fremstod til sidst som en højviskøs og klumpet blanding, som var vanskelig at håndtere. Separering af det faste materiale fra den flydende del var
- 20 en tidsrøvende operation (ca. 30 minutter).

Efter vask med fortyndet svovlsyre, tørring og formalin af det fraseparerede materiale blev der opnået 37 g med et tørstofindhold på 90,1 vægtprocent.

Den ammoniakalske opløsning blev udhældt i isopropanol (100%), hvilket resulterede i udfældning af et voluminøst polymert materiale. Efter fraseparering og tørring af det udfældede materiale blev der opnået 12 g med et tørstofindhold på 95,7 vægtprocent.

5

#### EKSEMPEL 2 - 7:

- I Eksempel 2 - 7 blev 50 g tørrede og neddelte (største dimension: 5 mm) limeskaller (%AGA: 40,6; %DE: 71,8) med et tørstofindhold på 88 vægtprocent behandlet som beskrevet i Eksempel 1 bortset fra at kvældetid, kvældetemperatur, 10 deesterificeringstemperatur, deesterificeringstid eller saltkoncentration var ændret i forhold til Eksempel 1. I alle eksemplerne var indholdet af vegetabilisk tørstof i saltopløsningen 7,33 vægtprocent, og behandlingen med vandig ammoniak gennemførtes med en ammoniakmængde på 50,5 mmol ammoniak per gram plantetørstof. Mængden af tilsat ammoniak var 2,96 mol ammoniak per kg 15 reaktionsblanding.

De fiberholdige pektinprodukter blev isoleret som beskrevet i Eksempel 1 og analyseret med hensyn til esterificeringsgrad og amideringsgrad.

Reaktionsparametre samt %DE og %DA er vist i Tabel 3.

TABEL 3

Eksempel	Kvældning		Deesterificering		Saltkonz. mmol/g TS		%DE	%DA
	min	°C	Min	°C	Na	Ca		
2	30	3,5	40	3,5	0	0,6376	23,8	26,1
3	70	3,5	30	3,5	0	0,6376	26,7	23,5
4	10	3,5	30	3,5	4,375	0	33,3	20,8
5	30	3,5	20	3,5	4,375	0,6376	35,0	17,3
6	10	3,5	40	3,5	29,165	0,6376	30,7	15,9
7	10	3,5	40	3,5	29,165	0	29,5	17,8

20

## EKSEMPEL 8:

937,5 g kartoffelpulp (%AGA i tørret pulp: 17,0; %DE: 56,9; %DAc: 17,4) i form af partikler med en størrelse på  $\leq$  0,5 mm og med et tørstofindhold på 18 vægtprocent blev suspenderet i ca. 3075 g af en vandig opløsning, som indeholdt

- 5 66,9 g (1,1447 mol) natriumchlorid og 24,54 g (0,1669 mol) calciumchlorid svarende til henholdsvis 7,6313 mmol natriumchlorid og 1,1126 mmol calciumchlorid per gram plantetørstof. Suspensionens vægt var 4013,6 g.

Under kraftig omrøring blev suspensionens indstillet til pH = 7 med

- 10 ammoniakvand. og omrøringen fortsatte i 70 minutter ved en temperatur på ca. 20 °C., hvorefter 445,9 g koncentreret vandig ammoniak (25 %), svarende til 6,609 mol eller 44,06 mmol per gram plantetørstof, blev tilsat. Mængden af tilsat ammoniak udgjorde 1,482 mol per kg reaktionsblanding. Under hele reaktionsforløbet var pH ca. 12.

15

Under fortsat omrøring blev suspensionen holdt på ca. 20 °C. Suspensionen lod sig let omrøre og væskefasen var letløbende og lavviskøs.

Efter 30 minutters omrøring blev den flydende fase drænet fra gennem et filterklæde. Det faste materiale blev presset/vredet for at fjerne så meget som

- 20 muligt af væsken og derefter suspenderet i 5 liter demineraliseret vand indeholdende 200 ml 20 % svovlsyreopløsning. Det faste materiale blev igen isoleret ved fradræning af væsken. Efter yderligere to gange med 5 liter demineraliseret vand var pH= 2,2 i suspensionen. Efter at have fradrænet væsken efter sidste vasketrin gennem filterklæde blev det faste pulpmateriale
- 25 presset/vredet for at fjerne så meget som muligt af væsken.

Det fugtige produkt (tørstofindhold ca. 25 vægtprocent) blev tørret natten over i en tørreovn ved 40 °C. Det tørrede produkt blev formalet (Fritsch-mølle) til et fint pulver med en partikelstørrelse på mindre end 0,2 mm. Udbyttet af fiberholdigt

- 30 pektinprodukt var 120 g med et tørstofindhold på 93,0 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 4. Med calciumioner dannede produktet

stabile geler. Gelstyrken af geler med henholdsvis 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 5.

TABEL 4

Analytiske karakteristika for fiberholdigt pektinprodukt	
Anhydrogalacturonsyre (%AGA)*	17,8
Esterificeringsgrad (%DE)	8,6
Amideringsgrad (%DA)	10,3
Acetyleringsgrad (%DAc)	5,6
Kostfibre*	68,5

\* vægtprocent af tørstof

5

TABEL 5

Calciumkonc. ( ppm) i gel	Gelstyrke i gram
117	Ingen gelstruktur
233	73
466	124
699	145

10

Den ammoniakalske opløsning, som var blevet drænet fra, blev udhældt i det dobbelte rumfang isopropanol (100 %). Udfældning af polymert materiale blev ikke observeret, hvilket var udtryk for, at behandlingen af kartoffelpulpen med ammoniak i nærværelse af salte ikke havde resulteret i opløseliggørelse og

15 ekstraktion af pektin.

Ligesom i Eksempel 1 blev samme mængde kartoffelpulp behandlet på samme måde som beskrevet ovenfor, men uden tilsat natriumchlorid og calciumchlorid. Suspensionen var under behandlingen med ammoniak meget viskøs og vanskelig 20 at omrøre. Det tog mere end 30 minutter at fraseparere delvist fast pulpmateriale fra den flydende ammoniakalsk fase.

1234 g af den flydende ammoniakalske fase blev udhældt i isopropanol, hvilket resulterede i udfældning af et voluminøst polymert materiale. Efter fraseparering og tørring af det udfældede materiale blev der opnået 16,3 g med et tørstofindhold på 90,4 vægtprocent.

5

800 g delvist fast pulpmaterialer blev vasket med fortyndet svovlsyreopløsning, tørret og formalet, hvilket gav 56,7 g med et tørstofindhold på 90,7 vægtprocent.

#### EKSEMPEL 9 - 14

- 10 I Eksempel 9 - 14 blev 130,81 g kartoffelpulp (%AGA i tørret pulp: 17,0; %DE: 56,9; %DAc: 17,4) med et tørstofindhold på 18 vægtprocent og partikelstørrelse  $\leq$  0,5 mm behandlet som beskrevet i Eksempel 2 bortset fra at deesterificeringstemperatur, deesterificeringstid, saltkoncentration eller ammoniakkoncentration var ændret i forhold til Eksempel 2.

15

I alle eksemplerne var indholdet af vegetabilisk tørstof i saltopløsningen 4,11 vægtprocent, og pulpmaterialet blev opkvældet i 10 minutter ved 3,5 °C inden behandlingen med vandig ammoniak.

- 20 De fiberholdige pektinprodukter blev isoleret som beskrevet i Eksempel 2 og analyseret med hensyn til %DE og %DA. Reaktionsparametre samt %DE og %DA er vist i Tabel 6.

TABEL 6

Eksempel	Deesterificering		Saltkonc. mmol/g TS		NH <sub>3</sub> – mængde		%DE	%DA
	min	°C	Na	Ca	mmol/g TS	mol/kg*		
9	120	20	13,207	0	80	2,69	4,8	26,6
10	30	3,5	0	1,112	44	1,50	16,5	23,0
11	30	3,5	7,629	0	44	1,50	22,1	23,2
12	60	3,5	7,629	1,112	44	1,50	10,1	24,2
13	30	3,5	7,629	1,112	44	1,50	14,5	23,3
14	60	20	13,207	0	80	2,69	5,64	26,06

\* reaktionsblanding

### EKSEMPEL 15

- 5 200 g hakkede og tørrede appelsinskaller (%AGA: 41,5; %DE: 70,7) af marokkanske appelsiner med et tørstofindhold på 85 vægtprocent blev suspenderet i ca. 2379 g af en vandig opløsning, som indeholdt 45,0 g (0,7700 mol) natriumchlorid og 16,5 g (0,1122 mol) calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Suspensionen (2640 g) blev omrørt i 30 minutter ved en temperatur på ca. 15 °C,
- 10 hvorefter temperaturen blev sænket til 3 - 4 °C, og 360 g koncentreret vandig ammoniak (25 %), svarende til 5,336 mol, blev tilsat under omrøring. Ammoniakmængden var 2,02 mol per kg reaktionsblanding.

- Under omrøring blev suspensionen holdt ved en temperatur på 3 - 4 °C i 30
- 15 minutter. Suspensionen lod sig let omrøre, og skalmaterialet var fordelt i en ikke-viskøs flydende fase.

- Efter 30 minutters omrøring blev den flydende fase drænet fra gennem et filterklæde. Det faste materiale blev presset/vredet for at fjerne så meget som
- 20 muligt af væsken og derefter vasket med fortyndet svovlsyre som beskrevet i Eksempel 1. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 7. Produktet dannede stabile geler med calciumioner. Gelstyrken af geler med henholdsvis 117, 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 8.

TABEL 7

Analytiske karakteristika	
Anhydrogalacturonsyre (%AGA)*	44,2
Esterificeringsgrad (%DE)	29,4
Amideringsgrad (%DA)	17,5

25 \* vægtprocent af tørstof

TABEL 8

Calciumkonc. (ppm) i gel	Gelstyrke i gram
117	87
233	295

466	365
699	457

Det fugtige fiberholdige pektinprodukt, som udgjorde 900 g med et tørstofindhold på 16,1 vægtprocent blev suspenderet i 9000 ml demineraliseret vand, og pH blev indstillet til 4,5 med 12,1 g koncentreret vandig ammoniak (25 %). Under omrøring 5 blev suspensionen opvarmet, og henstod ved 75° C ved konstant omrøring i 60 minutter, hvorefter ekstraktet blev separeret fra en uopløselig ekstraktionsrest ved filtrering gennem filterjord.

Filtratet blev hældt ud i det dobbelte rumfang isopropanol (100%), hvorved 10 pektinproduktet fældede ud. Efter fraseparering af det udfældede og oprensede pektinprodukt, samt vask og tørring ved 40 °C blev der opnået 37,3 g med et tørstofindhold på 92,9 vægtprocent. Produktet blev formalet til et fint pulver med en partikelstørrelse på mindre end 2 mm. Analytiske karakteristika for det oprensede pektinprodukt er vist i Tabel 9. Med calciumioner dannede produktet 15 stabile geler. Gelstyrken af geler med henholdsvis 117, 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 10.

TABEL 9

Analytiske karakteristika for oprensset pektinprodukt	
Anhydrogalacturonsyre (%AGA)*	80,7
Esterificeringsgrad (%DE)	24,3
Amideringsgrad (%DA)	18,1
Acetyleringsgrad (%DAc)	0

\* vægtprocent af tørstof

20

TABEL 10

Calciumkonz. (ppm) i gel	Gelstyrke i gram
117	104
233	489
466	661
699	675

**EKSEMPEL 16**

- 5 2812,5 g fugtig kartoffelpulp med et tørstofindhold på 14 vægtprocent blev suspenderet i ca. 9200 g af en vandig opløsning, som indeholdt 200 g (3,4223 mol) natriumchlorid og 73,6 g (0,5006 mol) calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) svarende til henholdsvis 8,69 mmol natriumchlorid og 1,27 mmol calciumchlorid per gram plantetørstof. Suspensionens vægt var 12041 g.
- 10 Efter omrøring af suspensionen i 10 minutter ved 19 °C blev der tilsat 1337,8 g koncentreret vandig ammoniak (25 %) svarende til 19,829 mol eller 50,36 mmol per gram plantetørstof. Den tilsatte mængde ammoniak udgjorde 1,482 mol per kg reaktionsblanding.
- 15 Blandingen blev omrørt i 30 minutter ved 19 °C, hvorefter den flydende fase blev drænet fra gennem et filterklæde. Det faste materiale blev presset/vredet for at fjerne mest muligt af væsken, hvorefter det faste materiale under omrøring blev suspenderet i 15 l demineraliseret vand og pH indstillet til 1,3 med en 20 %
- 20 svovlsyreopløsning (1200 ml). Det faste materiale blev igen frasepareret ved fradræning af vaskeopløsningen gennem filterklæde og suspenderet under omrøring i 15 l demineraliseret vand. Denne vaskeprocedure blev gentaget to gange. Efter sidste vask var pH i vaskevandet 2,5.
- 25 Efter fradræning af sidste hold vaskevand gennem filterklæde og presning/vridning af det fraseparerede faste fiberholdige pektinprodukt udgjorde dette 1785 g. Tørstofindholdet var 18,6 vægtprocent.
- 30 En del af det fugtige fiberholdige pektinprodukt blev tørret ved 60 °C natten over og formalet (Fritsch-mølle) til et fint pulver med en partikelstørrelse på mindre end 0,2 mm. De analytiske karakteristika for det tørrede fiberholdige pektinprodukt er

vist i Tabel 11. Produktet dannede stabile geler med calciumioner. Gelstyrken af geler med henholdsvis 117, 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 12.

TABEL 11

Analytiske karakteristika for fiberholdigt pektinprodukt	
Anhydrogalacturonsyre (%AGA)*	16,2
Esterificeringsgrad (%DE)	3,0
Amideringsgrad (%DA)	12,8
Acetyleringsgrad (%DAc)	8,0

\* vægtprocent af tørstof

5

TABEL 12

Calciumkonz.(ppm) i gel	Gelstyrke i gram
117	58
233	175
466	231
699	168

## EKSEMPEL 17

- 10 893 g fugtigt fiberholdigt pektinprodukt (tørstofindhold 18,6 vægtprocent) fra eksempel 16 blev suspenderet i 8640 g demineraliseret vand under kraftig omrøring og pH blev indstillet til 4,5 ved tilfæstning af koncentreret vandig ammoniak (25 %).
- 15 Under omrøring blev suspensionen opvarmet og henstod med omrøring ved 75 °C i 30 minutter, hvorefter den flydende fase (ekstraktet) blev separeret fra en uopløselig ekstraktionsrest ved filtrering gennem et filterklæde. Den varme uopløselige ekstraktionsrest blev presset for at uddrive mest muligt ekstrakt. Det ekstraherede pektinprodukt blev præcipiteret ved at udhælde det afkølede ekstrakt
- 20 (6800 ml) i samme volumen isopropanol indeholdende 1233 g svovlsyreopløsning (15,6 %). Pektinproduktet blev isoleret på filterklæde, presset kraftigt og vasket to gange ved at suspendere det under kraftig omrøring i 800 ml isopropanol. Efter frafiltrering på filterklæde og presning blev det oprensede pektinprodukt tørret ved 40 °C natten over. Udbyttet af oprensset pektinprodukt var 31 g med et

tørstofindhold på 93 vægtprocent. Analytiske karakteristika for det oprensede pektinprodukt er vist i Tabel 13. Med calciumioner dannede produktet stabile geler. Gelstyrken af geler med henholdsvis 117, 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 14.

5

TABEL 13

Analytiske karakteristika for oprensset pektinprodukt	
Anhydrogalacturonsyre (%AGA)*	31,3
Esterificeringsgrad (%DE)	ca. 3
Amideringsgrad (%DA)	11,5
Acetyleringsgrad (%DAc)	2,2

\* vægtprocent af tørstof

TABEL 14

Calciumkonz. (ppm) i gel	Gelstyrke i gram
117	103
233	257
466	304
699	308

10

#### EKSEMPEL 18

Sukkerroesnitter, som havde været nedfrosset ved +20° C, blev optøet og hakket i en hurtighakker til en partikelstørrelse  $\leq$  5 mm. 366,7 g (%AGA i tørret pulp: 23,9; %DE: 42,7; %DAc: 15,2) med et tørstofindhold på 11 vægtprocent blev

- 15 suspenderet under omrøring i ca. 1200 g af en vandig opløsning (ca. 2° C), som indeholdt 26,17 g natriumchlorid og 9,60 g calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) svarende til henholdsvis 11,101 mmol natriumchlorid og 1,619 mmol calciumchlorid per gram plantetørstof. Suspensionens vægt var 1571 g.
- 20 Suspensionen blev omrørt i 20 minutter ved en temperatur på ca. 2° C, hvorefter der blev tilsat 174,4 g koncentreret vandig ammoniak (25%) svarende til 2,585 mol eller 64,08 mmol per gram plantetørstof. Den tilsatte mængde ammoniak udgjorde 1,482 mol per kg reaktionsblanding.

Efter omrøring af blandingen i 60 minutter ved ca. 2° C og et pH på ca. 12 blev den flydende fase drænet fra gennem et filterklæde, og det faste materiale blev presset/vredet for at fjerne mest mulig væske, hvorefter det faste materiale blev suspenderet i demineraliseret vand og pH indstillet til 1,3 med fortyndet svovlsyre.

- 5 Det faste materiale blev igen frasepareret ved fradræning af væsken gennem filterklæde og under omrøring suspenderet i demineraliseret vand. Med fortyndet svovlsyre blev pH indstillet til 1,3.

- Efter fraseparering af det faste materiale blev dette vasket ved at suspendere det i 10 demineraliseret vand. Det vaskede materiale blev frasepareret ved fradræning af vaskevandet gennem filterklæde, presset/vredet for at fjerne mest mulig væske og tørret ved 40° C natten over i en tørreovn. Det tørrede materiale blev formalet til et fint pulver med en partikelstørrelse på mindre end 0,2 mm. Udbytte af fiberholdigt pektinprodukt var 29,81 g med et tørstofindhold på 92,9 vægtprocent. Produktet 15 analytiske karakteristika er vist i Tabel 17.

Pektinproduktet dannede stabile geler med calcium. Gelstyrken af geler med henholdsvis 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 15.

20

TABEL 15

Calciumkonz. (ppm) i gel	Gelstyrke i gram
233	17,5
466	51,0
699	67,2

#### EKSEMPEL 19

- 366,7 g hakkede sukkerroesnitter (samme kvalitet som anvendt i Eksempel 18) 25 blev behandlet som beskrevet i Eksempel 18 bortset fra, at tiden for behandlingen med ammoniak var 30 minutter.

Udbytte af fiberholdigt pektinprodukt var 30,0 g med et tørstofindhold på 92,3 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 17.

Det fiberholdige pektinprodukt dannede viskøse opløsninger ved 20° C med calciumioner i vandige opløsninger indeholdende 30 vægtprocent sakkarose og med et pH på 3,5. Opløsningerne blev fremstillet som beskrevet under

- 5 bestemmelse af gelstyrke. Viskositeten af opløsninger indeholdende henholdsvis 233, 466 og 699 ppm calcium blev målt med et Haake Rheometer (Rheostress, Sensor System Z34, DIN 53019, serie 1). Resultaterne er vist i Tabel 16.

TABEL 16

10

Forskydnings-hastighed (s <sup>-1</sup> )	Viskositet (mPa·s) ved		
	233 ppm Ca	466 ppm Ca	699 ppm Ca
15	277,0	1325	1691
30	176,5	710,3	814,7
60	119,6	300,3	436,3
90	97,1	187,8	250,3
120	83,9	141,5	183,9
150	75,9	121,7	183,9

TABEL 17

Analytiske karakteristika for fiberholdigt pektinprodukt fra sukkerroesnitter	Eksempel 18	Eksempel 19
Anhydrogalacturonsyre (%AGA)*	26,1	24,8
Esterificeringsgrad (%DE)	12,2	15,7
Amideringsgrad (%DA)	16,2	13,7
Acetyleringsgrad (%DAc)	6,3	10,7

\* vægtprocent af tørstof

15

#### EKSEMPEL 20

- 100 g tørrede og neddelte limeskaller (%AGA: 40,6; %DE: 71,8) med en største partikelstørrelse på 5 mm og et tørstofindhold på 88 vægtprocent blev suspenderet i ca. 1280 g af en vandig opløsning (3° C), som indeholdt 22,5 g 20 natriumchlorid og 8,25 g calciumchlorid (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) svarende til henholdsvis

4,375 mmol natriumchlorid og 0,6378 mmol calciumchlorid per gram plantetørstof. Suspensionens vægt var 1378,5 g.

Suspensionen blev omrørt i 30 minutter ved en temperatur på 3° C, hvorefter 4,75

- 5 g pulveriseret calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), svarende til 64,11 mmol eller 0,728 mmol calcium per gram plantetørstof, blev tilsat gradvist under kraftig omrøring og fastholdelse af  $\text{pH} = 12,0 \pm 0,1$ . Mængden af tilsat calciumhydroxid udgjorde 46,35 mmol per kg reaktionsblanding. Blandingen blev omrørt i 35 minutter ved en temperatur på 3° C, hvorefter der blev tilsat fortyndet svovlsyre til  $\text{pH} = 1,3$ .

10

Væskefasen blev drænet fra gennem et filterklæde og det faste materiale presset/vredet for at fjerne mest mulig væske, hvorefter det faste materiale blev suspenderet i demineraliseret vand og pH indstillet til 1,3 med fortyndet svovlsyre.

- 15 Efter fradræning af væskefasen gennem filterklæde og presning/vridning af det faste materiale, blev det faste materiale til slut vasket ved at suspendere det i demineraliseret vand.

Det faste materiale blev, efter fradræning af væskefasen gennem et filterklæde,

- 20 tørret i ovn ved en temperatur på 40° C natten over. Det tørrede produkt blev formalet til et fint pulver med en partikelstørrelse  $\leq 0,2$  mm. Udbyttet af fiberholdigt pektinprodukt var 87,3 g med et tørstofindhold på 92,8 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 18.

- 25 Produktet dannede stabile geler med calcium. Målte gelstyrker er vist i Tabel 19.

#### EKSEMPEL 21

- 100 g tørrede og neddelte limeskaller (samme kvalitet som anvendt i Eksempel 20) blev behandlet som beskrevet i Eksempel 20 bortset fra, at der i stedet for 30 4,75 g calciumhydroxid blev anvendt 215,8 g 0,5 N natriumhydroxidopløsning (107,9 mmol) svarende til 1,226 mmol natrium per gram plantetørstof. Mængden af tilsat natriumhydroxid udgjorde 76,69 mmol per kg reaktionsblanding.

Udbyttet af fiberholdigt pektinprodukt var 85,5 g med et tørstofindhold på 98,3 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 18 og i Tabel 19 er vist gelstyrkerne af geler indeholdende henholdsvis 233, 466 og 699 ppm calcium.

TABEL 18

Analytiske karakteristika for fiberholdigt pektinprodukt fra limeskaller	Eksempel 20	Eksempel 21
Anhydrogalacturonsyre (%AGA)*	44,8	40,6
Esterificeringsgrad (%DE)	38,4	38,7
Acetyleringsgrad (%DAc)	-	-

\* vægtprocent af tørstof

TABEL 19

Calciumkonz. (ppm) i gel	Gelstyrke i gram	
	Eksempel 20	Eksempel 21
233	206	244
466	251	335
699	482	438

10

## EKSEMPEL 22

100 g tørrede og neddelte citronskaller (%AGA: 41,7; %DE: 74,3) med en største partikelstørrelse på 5 mm og et tørstofindhold på 91 vægtprocent blev under omrøring suspenderet i ca. 1280 g af en vandig oplosning (2,5° C), som indeholdt 15 22,5 g natriumchlorid og 8,25 g calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) svarende til henholdsvis 4,231 mmol natriumchlorid og 0,6167 mmol calciumchlorid per gram plantetørstof. Suspensionens vægt var 1378,5 g.

Suspensionen blev omrørt i 30 minutter ved en temperatur på 2,5° C, hvorefter

- 20 4,69 g pulveriseret calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), svarende til 63,30 mmol eller 0,695 mmol calcium per gram plantetørstof, blev tilsat gradvist under kraftig omrøring og fastholdelse af  $\text{pH} = 12 \pm 0,1$ . Den tilsatte mængde calciumhydroxid udgjorde 45,77 mmol per kg reaktionsblanding. Reaktionsblandingen blev omrørt i

35 minutter ved en temperatur på 2,5° C, hvorefter der blev tilsat fortyndet svovlsyre indtil pH = 1,3.

Det fiberholdige pektinprodukt blev oparbejdet og isoleret som beskrevet i

- 5 Eksempel 20. Udbytte var 80,0 g med et tørstofindhold på 92,3 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 20.

Pektinproduktet dannede stabile geler med calciumioner. Gelstyrken af geler med henholdsvis 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 21.

10

#### EKSEMPEL 23

- 100 g tørrede og neddelte citronskaller (samme kvalitet som anvendt i Eksempel 22) blev behandlet som beskrevet i Eksempel 22, med den forskel at opkvældningen af skalmaterialet blev gennemført ved en temperatur på 20° C og 15 behandlingen med calciumhydroxid gennemførtes ved en temperatur på 20° C i 26 minutter.

Udbytte af fiberholdigt pektinprodukt var 78,0 g med et tørstofindhold på 92,6 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 20.

20

Produktet dannede stabile geler med calciumioner. Gelstyrken af geler med henholdsvis 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 21

25

TABEL 20

Analytiske karakteristika for fiberholdigt pektinprodukt fra citronskaller	Eksempel 22	Eksempel 23
Anhydrogalacturonsyre (%AGA)*	41,6	41,2
Esterificeringsgrad (%DE)	33,1	29,4
Acetyleringsgrad (%DAc)	-	-

\* vægtprocent af tørstof

TABEL 21

Calciumkonc. (ppm) i gel	Gelstyrke i gram	
	Eksempel 22	Eksempel 23
233	336	207
466	540	229
699	710	519

## EKSEMPEL 24

- 5 281,3 g fugtig kartoffelpulp (%AGA: 16,4; %DE: 46,1; %DAc: 11) med partikelstørrelse  $\leq$  0,5 mm og et tørstofindhold på 14 vægtprocent blev under omrøring suspenderet i ca. 1020 g af en vandig opløsning (2,5° C), som indeholdt 20,0 g natriumchlorid og 7,36 g calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) svarende til henholdsvis 8,69 mmol natriumchlorid og 1,271 mmol calciumchlorid per gram
- 10 plantetørstof. Suspensionens vægt var 1304,5 g.

Suspensionen blev omrørt i 20 minutter ved en temperatur på 2,5-3° C, hvorefter 2,56 g pulveriseret calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), svarende til 34,55 mmol eller 0,887 mmol calcium per gram plantetørstof, blev tilsat gradvist under kraftig

15 omrøring og fastholdelse af  $\text{pH} = 12 \pm 0,1$ . Mængden af tilsat calciumhydroxid udgjorde 26,43 mmol per kg reaktionsblanding. Reaktionsblandingen blev omrørt i 45 minutter ved en temperatur på 2,5-3° C, hvorefter der blev tilsat fortyndet svovlsyre indtil  $\text{pH} = 1,3$ .

- 20 Det fiberholdige pektinprodukt blev oparbejdet og isoleret som beskrevet i Eksempel 20. Udbyttet var 37,0 g med et tørstofindhold på 91,8 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 22.
- Med calciumioner dannede produktet stabile geler. Gelstyrken af geler med
- 25 henholdsvis 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 23.

## EKSEMPEL 25

- 281,3 g fugtig kartoffelpulp (samme kvalitet som anvendt i Eksempel 24) blev behandlet efter samme procedure som beskrevet i Eksempel 24, med den forskel at der i stedet for 2,56 g calciumhydroxid blev anvendt 113,1 g 0,5 N
- 5 natriumhydroxidopløsning (56,55 mmol) svarende til 1,436 mmol natriumhydroxid per gram plantetørstof. Den tilsatte mængde natriumhydroxid udgjorde 39,91 mmol per kg reaktionsblanding.

Udbyttet af fiberholdigt pektinprodukt var 37,0 g med et tørstofindhold på 91,6

- 10 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 22.  
Med calciumioner dannede produktet stabile geler. Gelstyrken af geler med henholdsvis 233, 466 og 699 ppm er vist i Tabel 23.

TABEL 22

15

Analytiske karakteristika for fiberholdigt pektinprodukt fra kartoffelpulp	Eksempel 24	Eksempel 25
Anhydrogalacturonsyre (%AGA)*	17,2	15,9
Esterificeringsgrad (%DE)	14,7	5,5
Acetyleringsgrad (%DAc)	7,8	7,7

\* vægtprocent af tørstof

TABEL 23

Calciumkonc. (ppm) i gel	Gelstyrke i gram	
	Eksempel 24	Eksempel 25
233	217	197
466	350	274
699	473	328

## EKSEMPEL 26

- 20 281,3 g hakkede sukkerroesnitter (samme kvalitet som anvendt i Eksempel 18) blev under omrøring suspenderet i ca. 1020 g af en vandig opløsning (2,5° C), som indeholdt 20,0 g natriumchlorid og 7,36 g calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) svarende til henholdsvis 11,061 mmol natriumchlorid og 1,618 mmol calciumchlorid per gram plantetørstof. Suspensionens vægt var 1304,5 g.

Suspensionen blev omrørt i 20 minutter ved en temperatur på 2 - 3° C, hvorefter 3,048 g pulveriseret calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), svarende til 41,14 mmol eller 1,329 mmol calcium per gram plantetørstof, blev tilsat gradvist under kraftig

- 5 omrøring og fastholdelse af et pH på ca. 12. Mængden af tilsat calciumhydroxid udgjorde 31,47 mmol per kg reaktionsblanding. Reaktionsblandingen blev omrørt i 45 minutter ved en temperatur på 2 - 3° C, hvorefter der blev tilsat fortyndet svovlsyre til pH = 1,3.
- 10 Det fiberholdige pektinprodukt blev oparbejdet og isoleret som beskrevet i Eksempel 20. Udbyttet var 23,4 g med et tørstofindhold på 93,8 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 24. Med calciumioner dannede produktet stabile geler. Gelstyrken af geler med henholdsvis 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 25.

15

#### EKSEMPEL 27

- 562,5 g hakkede sukkerroesnitter (samme kvalitet som anvendt i Eksempel 18) blev suspenderet under omrøring i ca. 1020 g af en vandig oplosning (2° C), som indeholdt 20,0 g natriumchlorid og 7,36 g calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) svarende til
- 20 henholdsvis 5,531 mmol natriumchlorid og 0,809 mmol calciumchlorid per gram plantetørstof. Suspensionens vægt var 1585,6 g.

- Suspensionen blev omrørt i 20 minutter ved en temperatur på ca. 2° C, hvorefter 6,66 g pulveriseret calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) blev tilsat gradvist under kraftig
- 25 omrøring og fastholdelse af pH = 12,0 ± 0,1. Den tilsatte mængde calciumhydroxid udgjorde 56,46 mmol per kg reaktionsblanding. Reaktionsblandingen blev omrørt i 75 minutter ved en temperatur på 2 - 3° C, hvorefter fortyndet svovlsyre blev tilsat til pH = 1,3.
  - 30 Det fiberholdige pektinprodukt blev oparbejdet og isoleret som beskrevet i Eksempel 20. Udbyttet var 47,0 g med et tørstofindhold på 92,7 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 24. Med calciumioner dannede

produktet stabile geler. Gelstyrken af geler med henholdsvis 233, 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 25.

#### EKSEMPEL 28

- 5 562,5 g hakkede sukkerroesnitter (samme kvalitet som anvendt i Eksempel 18) blev behandlet som beskrevet i Eksempel 27 med den forskel at der i stedet for 6,66 g calciumhydroxid blev anvendt 263,3 g 0,5 N natriumhydroxidopløsning (131,65 mmol) svarende til 2,127 mmol natriumhydroxid per gram plantetørstof eller 71,24 mmol per kg reaktionsblanding, og at behandlingstiden var 35 minutter.

10

- Udbyttet af fiberholdigt pektinprodukt var 47,1 g med et tørstofindhold på 93,2 vægtprocent. Produktets analytiske karakteristika er vist i Tabel 24. Med calciumioner dannede produktet stabile geler. Gelstyrken af geler med henholdsvis 466 og 699 ppm calcium er vist i Tabel 25. Med mindre 15 calciumindhold, fx 233 ppm calcium, dannede produktet meget viskøse opløsninger.

TABEL 24

Analytiske karakteristika for fiberholdigt pektinprodukt fra sukkerroesnitter	Eksempel 26	Eksempel 27	Eksempel 28
Anhydrogalacturonsyre (%AGA)*	29,3	25,2	30,2
Esterificeringsgrad (%DE)	25,2	2,2	36,7
Acetyleringsgrad (%DAc)	6,3	5,2	7,8

\* vægtprocent af tørstof

20

TABEL 25

Calciumkonc. (ppm) i gel	Gelstyrke i gram		
	Eksempel 26	Eksempel 27	Eksempel 28
233	57	79	Viskøs opl.
466	128	254	32
699	157	360	53

1. Fremgangsmåde til behandling af pektinholdige planteaffaldsmaterialer til opnåelse af fiberholdige pektinprodukter med geldannende og viskositetsgivende egenskaber, hvilken fremgangsmåde omfatter trinnene bestående i,
  - (a) at et pektinholdigt planteudgangsmateriale suspenderes og opkvældes i fra 10 til 70 minutter og ved en temperatur i området fra ca. 0° C til 20° C i en vandig, saltholdig opløsning, som indeholder mindst et tilsat vandopløseligt og neutralt salt, der er valgt fra grupperne bestående af natriumsalte, kaliumsalte og calciumsalte og blandinger deraf i en mængde, som svarer til en saltkoncentration på fra 1 mmol til 30 mmol per gram pektinholdigt plantetørstof, til dannelse af en suspension, hvori indholdet af pektinholdigt plantetørstof er i området fra 1 til 10 vægtprocent,
  - (b) at det suspenderede og opkvældede planteudgangsmateriale behandles med et basisk reagens ved et pH i området fra 11,5 til 12,5 og ved en temperatur i området fra ca. 0° C til 20° C i fra 20 minutter til 120 minutter, og
  - (c) at det behandlede vegetabiliske materiale separeres fra reaktionsblandingens og underkastes mindst et vasketrin og derefter presses til opnåelse af et fiberholdigt pektinprodukt, som har et tørstofindhold på mindst 16 vægtprocent, en esterificeringsgrad på fra 2% til 40% og en amideringsgrad på højst 30%, og som, om ønsket, tørres til et tørstofindhold på mindst 80 vægtprocent og eventuelt findeles.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvor det pektinholdige planteudgangsmateriale er opnået fra et nativt vegetabilsk materiale i frisk eller tørret tilstand.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, hvor det pektinholdige planteudgangsmateriale er kartoffelpulp.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, hvor det pektinholdige planteudgangsmateriale er sukkerroepulp.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 2, hvor det pektinholdige planteudgangsmateriale er presserester fra æbler.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 2, hvor det pektinholdige planteudgangsmateriale er skaller eller pulp fra citrusfrugter, såsom citron, appelsin, mandarin, lime, grapefrugt.

10

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvor det pektinholdige planteudgangsmateriale opslæmmes ved en temperatur i området fra ca. 0° C til ca. 5 °C.

15 8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvor det vandopløselige og neutrale salt er et chlorid eller et nitrat.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvor saltkoncentrationen er i området fra 5 mmol til 15 mmol per gram tørstof af pektinholdigt plantemateriale.

20

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvor det suspendede og opkvældede planteudgangsmateriale behandles med et basisk reagens i form af vandig ammoniak i en mængde på fra 40 mmol til 80 mmol ammoniak per gram pektinholdigt plantetørstof.

25

11. Fremgangsmåde ifølge krav 10, hvor det basiske reagens er koncentreret vandig ammoniak.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, hvor mængden af ammoniak, som 30 anvendes ved behandlingen, er i området fra 1 til 3,5 mol ammoniak per kg reaktionsblanding.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvor det suspendedede og opkvældede planteudgangsmateriale behandles med et basisk reagens, der er valgt fra gruppen bestående af hydroxider af natrium, kalium og calcium og blandinger deraf i en mængde fra 0,5 mmol til 5 mmol base per gram pektinholdigt 5 plantetørstof.
14. Fremgangsmåde ifølge krav 13, hvor det basiske reagens er calciumhydroxid.
- 10 15. Fremgangsmåde ifølge krav 13, hvor det basiske reagens er natriumhydroxid.
16. Fremgangsmåde ifølge krav 13, hvor mængden af det basiske reagens, som anvendes ved behandlingen, er i området på fra 20 mmol til 80 mmol base 15 per kg reaktionsblanding.
17. Fiberholdigt pektinprodukt, som kan opnås ved fremgangsmåden ifølge et hvilket som helst af kravene 1 - 16, hvilket fiberholdige pektinprodukt har en esterificeringsgrad på fra 2% til 40%, en amideringsgrad på højst 30 % og et 20 tørstofindhold på mindst 16 %, og som kan danne en stabil gel eller viskøs opløsning med calciumioner i en vandig opløsning, som indeholder fra 25 til 50 vægtprocent sakkarose, idet opløsningens pH er ca. 3.
18. Fremgangsmåde til fremstilling af et oprenset pektinprodukt, hvilken 25 fremgangsmåde omfatter, at et fiberholdigt pektinprodukt ifølge krav 17, som kan opnås ved fremgangsmåden ifølge et hvilket som helst af kravene 1 – 16, og som har et tørstofindhold på mindst 16 vægtprocent, en esterificeringsgrad på fra 2% til 40% og en amideringsgrad på højst 30%,  
- (a) ekstraheres med vand ved et pH i området fra 4 til 5, og ved en temperatur 30 i området fra 40 til 100 °C i fra 1 til 20 timer, og  
- (b) at et oprenset pektinprodukt genvindes fra det fraseparerede vandige ekstrakt.

19. Fremgangsmåde ifølge krav 18, hvor ekstraktionen af det fiberholdige pektinprodukt gennemføres ved en temperatur i området fra 60 til 80 °C i fra 1 til 10 timer, fortrinsvis i fra 1 til 5 timer.

5

20. Fremgangsmåde ifølge krav 18, hvor ekstraktionen udføres i en opslæmning af det fiberholdige pektinprodukt, idet tørstofindholdet i opslæmningen er i området fra 1 til 5 vægtprocent.

10